単結晶構造に基いた 高分子物質の力学的性質

—実験的方面—

高 柳 素 夫*

1. ま え が き

溶融物からの冷却により得られる高分子の結晶組織は通常球晶組織から成るが、ポリエチレン球晶組織に関する精密な光学的、電子顕微鏡的観察によれば球晶はさらに薄い結晶板、ラメラが半径に平行に重なり合ったものから構成されており、さらにラメラ内部の分子鎖の配向の状態は電子線回折、マイクロビームX線回折法によると、単結晶の場合と同様に $100\text{\AA}$ 程度の厚さのラメラの板面に垂直に配向していることが証明されている¹⁾。

塊状結晶化物の力学的性質は従来実際面からの要求もあり、膨大な測定がなされてきたけれども、その本質を上記の球晶組織に基いて説明しようとすれば、必然的にラメラ単独の性質を理解することが必要となる。高分子単結晶の力学的性質の測定は帰するところこのような目的を持つものである。

ところで単結晶の力学的性質がその異方性を考慮して精密に測定されたとしても、これらを結合して塊状結晶化物の性質を記述することは、別の困難な問題がある。すなわち典型的なポリエステル、ポリアミドなどの結晶化物においては 50% に近い無定形領域が存在し、これらがラメラとどのような結合状態にあるかということも最も本質的問題であって、しかも決定的な結論は得られていない。したがって現段階において表題の内容について十分な解答を述べることはできない。古い歴史を持つ金属材料においてすら単結晶の性質から多結晶構造を論ずることはなお問題が多いと聞いている。したがってここでは著者らの実施してきた高分子単結晶に関する力学的測定の結果を中心にきわめて限られた内容にとどめることとし、塊状結晶化物のそれはただ対比する程度にとどめる。

2. 単結晶に関する粘弾性測定

* Motowo TAKAYANAGI 九州大学工学部教授・工博
Mechanical Properties of Polymers Viewed from
the Experimental Data on Single Crystals

2-1. 単結晶累積膜に関する結果

2-1-1. 線状ポリエチレン (PE)

線状ポリエチレンの単結晶は通常 10μ 程度の寸法、厚さ $100\text{\AA}$ 前後のものが容易に得られるが、これを1枚単独のものにつき分子軸方向(c軸)、a、b軸方向に分けて測定することは現在の測定技術では不可能に近い。次善の策として著者らはこれらの単結晶のけん濁物を吸引ろ過する際、単結晶はその板面を平行にして積み重ねるので、これをさらに室温で油圧機を用いて加圧することにより引張り動的粘弾性の測定に耐える厚さ 100μ の単結晶累積が得られることを見出した。この試料を用い膜面に平行な方向の粘弾性測定を試みた^{2), 3)}。

第1図 粘弾性測定に用いたポリエチレンの単結晶の電子顕微鏡写真および制限視野電子回折像

第1図は使用した Marlex 9 ($M_n=520,000$ の分別物)の単結晶でキシレンの 0.03 % 溶液から 70°C において析出せしめたもので、これより前記の方法により累積膜を調製した。第2図(a)は膜面に平行にX線を投射した際の回折図、図(c)は試料表面のレプリカ電子顕微鏡写真で、ほぼ期待どおりに単結晶は図(b)のように重ね合わせられ、それに応じて分子鎖も分子軸を膜面に垂直に配向していることがわかる。ただしX線回折図がデバイ環に沿って広がっているのは単結晶がけん濁状態では中空ピラミッド構造であったものが成膜に際して押しつぶされるなどの効果により、その配向が乱されたものと推論される。なお累積膜の小角X線回折からは $120\text{\AA}$ の平均層

第2図 ポリエチレン単結晶累積膜の構造

厚が得られた。このような試料では単結晶の表面相互は十分な圧着を受け van der Waals 力による相互作用がかなり均一に生じたものとみなされる。こうして初期伸長率 0.3 % 以内、振幅 10μ 前後の動的粘弾性測定が長さ 5 cm、幅 1 mm 程度の膜について可能となった。

動的粘弾性は直読方式による Vibron DDV II 型を使用し、周波数 110, 11, 3.5 c/s における動的弾性率 E' および損失弾性率 E'' を -170°C から 120°C にわたり測定した結果を第3図に示す。測られた E' , E'' は分子

第3図 ポリエチレン単結晶累積膜に平行な方向における E' , E'' の温度依存性 (測定周波数 3.5, 11, 110 c/s)

軸におよそ垂直な方向の量であり、分子軸(c軸)方向の寄与は少ないことを注意する必要がある。昇温降温によるデータの再現性の検討は 110°C 以下では完全に満足すべきものであった。60~ 80°C 付近の結晶領域に起因する緩和のほか、 -130°C 付近に分子鎖の局所的運動の生起に起因する副分散 (β_a 分散) が観測される。後者の事実は単結晶がきわめて結晶性の良好なものであるという概念からは一応意外な事実ということになるが、他方 β_a 分散が結晶化度の依存性から見て結晶格子中の欠陥領域 (A' 領域) からも由来するという著者ら⁴⁾による考察があり、実際の単結晶構造について今後なお検討すべき点のあることを示唆するものである。

さて結晶分散からはさらに緩和スペクトルを作製する

第4図 ポリエチレン単結晶累積膜の結晶分散の周波数特性

第5図 ポリエチレン単結晶累積物の結晶分散域における損失弾性率の合成曲線(a)および緩和スペクトル(b), 標準温度 80°C

第6図 第5図作製のさいの移動係数 a_T と温度の関係

ことができる。第4図は第3図の E'' を周波数特性として表わしたもので、特定温度(80°C)を基準として各曲線を周波数軸に平行に移動し重ね合わせると、第5図(a)の E'' の合成曲線が得られる。Alfrey の近似式からさらに緩和スペクトルを求めると第5図(b)のようになる。この場合の移動係数 a_T と温度との関係を求めると第6図のようになり、 $\log a_T$ 対 $1/T$ の関係は約 70°C

に屈折点を持つ二つの直線となる。結晶緩和の活性化エネルギー $\Delta H^* = R \times d \ln a_T/d(1/T)$ の値は低温側 16.2 kcal/mol, 高温側 43.7 kcal/mol となる。

第5図(b)の緩和スペクトルの形は長時間側の勾配 $-1/5$, 短時間側の勾配 $1/3.5$ で非結晶域分子鎖のミクロブラウン運動による主分散緩和スペクトルの $-1/2$ に比べて意外に広がっていることが注目される。また高温側と低温側とで活性化エネルギーの相違することは同じ結晶分散であってもその損失に関係する結晶内分子鎖の運動に2種のモードの存在を示唆するものである。この機構に関する著者らの見解については文献 2), 3) を参照されたい。ここではただ低温側を β_0 , 高温側を α_0 吸収と名付けておく。

測定周波数 3, 5, 11, 110 c/s
第7図 ポリエチレン塊状結晶化物における E' , E'' の温度特性

同様な測定を球晶組織をもつ塊状結晶化物について測定したものを第7図に示す。第3図の結果と比較すると意外に相違は少ない。このことは線状ポリエチレンの塊状結晶化物が 80~90% という高い結晶性を持つものであり、形態学的研究¹⁾が示すようにその球晶は典型的な単結晶様ラメラの積層したものが半径に平行に成長した構造をとるためにも帰せられよう。すなわちこのような球晶構造であれば、きわめて小さい変形の範囲では球晶の変形はほとんどラメラ面を広げる機構にあり、両データの類似することも理解される。もし伸張した分子鎖がラメラ面間を多数緊縛しているものとすれば、分子軸方向の高い弾性率 (10^{12} dyne/cm² のオーダー) の寄与のため単結晶の E' 値より高い値を塊状物は示すはずであるが、その傾向は必ずしも認められない。

しかし吸収曲線を詳細に検討してみると単結晶試料の結晶吸収は、塊状結晶化物のそれよりも明らかに高い値を示すとともに、 -130°C 付近の β_0 吸収は逆にその強度を減じている。この関係はやはり単結晶がはるかに良好な結晶性を持ち、凍結非晶域まで欠陥部とみなせば、そのような欠陥部が塊状物よりはるかに少ないというこ

第8図 粘弾性測定に用いたポリオキシメチレン単結晶の電子顕微鏡写真と電子回折図

●単結晶累積膜, ○重合粉末の加圧成形膜, ○溶融結晶化物
第9図 三種のポリオキシメチレン試料における E' , E'' の温度特性 (138 c/s)

とを意味する。

2-1-2. ポリオキシメチレン⁵⁾

ポリオキシメチレンの結晶は0.1%シクロヘキサノール溶液より徐冷して第8図の電子顕微鏡写真ならびに電子回折図が得られる。第9図はこの結晶の累積膜についての結果を他の2種の試料、すなわち安定剤未配合の重合粉末を高圧下 160°C で融着せしめたものと、 200°C で融解後徐冷結晶化せしめた試料とを比較した結果である。 -70°C を中心とする β_0 吸収、 40°C を中心とする小さな非晶吸収 α_0 , 160°C を中心とする結晶吸収 (α_0 と β_0 の複合したもの) とが認められる。ポリエチレンの場合

第 10 図 ポリオキシメチレン累積膜の結晶分散の周波数による変化

よりもいっそう著しく塊状物から重合粉末を経て単結晶累積膜の順に結晶吸収が顕著になるとともに、主鎖の局所運動（ねじれ運動）に起因する β_a 吸収の強度が逆に低下して、結晶の完全度がこの順に高くなっていることを示唆する。第 10 図は結晶吸収の周波数による依存性を示したもので、結晶吸収の高温側は周波数にほとんど依存しないのに対し、低温側ではその依存性が大きい。この関係はポリエチレンの第 6 図、あるいは塊状物に関する第 7 図と共通する関係である。結晶内緩和の活性化エネルギーは吸収極大の部分について、 $\Delta H^* = -Rd \ln f_m/d(1/T)$ より評価すると約 55 kcal/mol となり、ポリエチレンの対応する値 30 kcal/mol（結晶ピークから評価した値で α_0 と β_0 吸収のそのの平均値となる）よりも大きい。

なおトリオキサンの単結晶の放射線重合物は、上記単結晶累積膜と顕著な粘弾性挙動の相違を示すが、これは 2-2. 項において述べることにする。

2-1-3. ポリエチレンオキサイド⁶⁾

ポリエチレンオキサイドの 0.05% エタノール溶液より析出させた単結晶は第 11 図の電子顕微鏡写真に示したもので、その粘弾性特性を第 12 図に示す。これに対し第 13 図の溶融結晶化物に顕著であった -50°C 付近の

第 11 図 粘弾性測定に用いたポリエチレンオキサイド単結晶の電子顕微鏡写真

第 12 図 ポリエチレンオキサイド単結晶累積膜における E' , E'' の温度特性

第 13 図 ポリエチレンオキサイド塊状結晶化物における E' , E'' の温度特性 (138 c/s)

ガラス転移温度に対応する主分散は単結晶累積膜においてはほとんど消失し、代わって 0°C 付近および 50°C を中心とする結晶吸収が顕著に出現してくる。

古市ら⁷⁾ の NMR 吸収の結果によれば、狭幅成分は -50°C で幅が狭くなるとともに、広幅成分の方は -190°C より徐々に狭くなってきたものが 0°C 付近で急激に狭化する現象を認め、後者は結晶内分子鎖の回転転移の生起と考察したが、第 12 図の 0°C 分散はちょうどこれに対応し、ポリエチレンの低温側結晶吸収の機構と対比される。 50°C の結晶吸収はポリエチレンの高温側 α_0 吸収の機構として考えているラメラ厚化の前駆現象としての分子軸方向の分子鎖の振動に対比させることが考えられる。

2-1-4. アイソタクチックポリプロピレン (PP)⁸⁾

第 14 図は 0.1% キシレン溶液より 60°C で析出させ、これを 60°C で保温口過して得た PP 結晶の電子顕微鏡

第 14 図 粘弾性測定に用いたキシレン溶液からのポリプロピレン結晶化物

第 15 図 ポリプロピレンにおける E' , E'' の温度特性 (138 c/s)

写真である。この場合、電子線回折図の決定的なものは得られなかったが、累積膜の膜面に平行に投射したX線による回折図はある程度ポリエチレンにおけると同様に累積構造が達成されていることを示した。このような試料についての測定結果を、溶融物を 120°C で 20 時間結晶化させた塊状試料についての結果と比較したものを第 15 図に示す。図から明らかなように溶液からの結晶化物では 0°C 付近の主分散、すなわち非晶域分子鎖のミクロブラウン運動に起因する α_a 分散はほとんど消失し、一方 120°C 付近に結晶吸収が顕著に出現してくる。第 16 図は結晶分散の周波数による変化を示し、ポリエチレン、ポリオキシメチレンの場合と同様に、周波数依存性の大きい結晶吸収の低温側と、周波数依存性の少ない高温側とからなることがわかる。PP を 130°C 以上で結晶化す

第 16 図 ポリプロピレンの溶液からの結晶化物における結晶分散の周波数による変化

ると融点が向上する報告⁸⁾があり、この温度域よりラメラの厚化などの構造変化、すなわち結晶内分子鎖の軸方向の移動が可能となり、結晶吸収の高温側はその場合の前駆的分子運動に起因することが考えられる。

2-1-5. アイソタクチックポリブテン-1 (PB-1)⁹⁾

PB-1 は 0.1% デカリン溶液からは明確な電子回折を持つ正方晶系に属する単結晶が得られるが、それよりいくぶん濃厚な溶液から成長させた結晶の累積膜を用いた。第 17 図は累積膜面に平行にX線を投射した回折図で、分子軸の配向しているのを確認したものである。第 18 図は溶液から析出させた結晶 SG I と SG II の粘弾性を塊状結晶化物のそれと比較したものを示す。塊状物に著しい -10°C 付近の α_a 分散は SG 試料において大幅に減少し、後者においては 80~90°C 付近に顕著な結晶吸収を示す。ここで SG I は母液より最初に析出した結晶、SG II はそのロ液より続いて析出した試料である。なお 100°C より高温側での SG I における小ピークは Natta の変態 III の結晶構造から変態 II に転移したこ

第 17 図 ポリブテン-1 (SG-I) 結晶累積膜のX線回折図、X線投射方向は膜面に平行

●溶液結晶化物(SG-I) ●溶液結晶化物(SG-II)
○塊状結晶化物
第 18 図 ポリブテン-1 の各種結晶化物における E' , E'' の温度特性 (138 c/s)

第 19 図 ポリブテン-1 (SG-I) の結晶分散域 $\tan \delta$ の周波数による変化

とによるものである。第 19 図は $\tan \delta$ ピークの周波数による変化を示す。PB-1 の例は塊状結晶化物には認めがたかった結晶吸収が最も顕著に存在しうること示す好例である。塊状結晶化物中の結晶領域自身はそれが独自の緩和機構を持ちながら、非結晶領域との力学的結合様式に起因してしばしばこのように抑制される。詳細は文献 3) を参照されたい。またこのような場合第 18 図に見られるように弾性率も結晶化度さえ高めれば高温に至るまで予想外に高く保てることがわかる。

2-1-6. ポリ-4-メチルペンテン-1 (P4MP1)

第 20 図 粘弾性測定に用いたポリ-4-メチルペンテン-1 単結晶の電子顕微鏡写真および制限視野電子回折像

●単結晶果積膜 ○溶融状態より-70°C に急冷した塊状試料
第 21 図 ポリ-4-メチルペンテン-1 の各種結晶化物における E' , E'' の温度特性 (110 c/s)

キシレンの 0.05% 溶液から 57°C に保って析出させた結晶は第 20 図に示すように、正方形の明確な干渉点を示すものであった。単結晶果積膜の粘弾性分散曲線 (110 c/s) を、溶融状態から -70°C に急冷して得た試料のそれと比較した結果を第 21 図に示す。180°C 付近の吸収は単結晶果積膜において著しく強度を増し、結晶吸収の存在が明確になるとともに、他方 50°C 付近の主分散強度は低下し、この場合、単結晶試料の結晶性が著しく高いことを示している。これらの結果は先に示した多くの場合とまったく共通する挙動である。なおこの試料について興味あることは溶媒蒸発法によって得られた皮膜試料は主分散強度の若干高いことを除けば単結晶果積膜とほとんど一致した結果を与えることである。

2-1-7. ナイロン 6 (PA-6)

第 22 図 粘弾性測定に用いたナイロン-6 単結晶

第 23 図 ナイロン-6 の E' , E'' 温度特性 (138 c/s)

グリセリンの 0.05% 溶液から 80°C に保って析出させた結晶は第 22 図のような典型的なヒシ形の単結晶集合体の存在を示し、同時に不定形結晶が共存するものであった。単結晶果積膜の粘弾性分散曲線 (138 c/s) を、200°C で溶融結晶化させた試料のそれと比較した結果を第 23 図に示す。PA-6 の場合溶融物からの結晶化条件を大幅に変化させてもその分散曲線は第 22 図の破線のものとは大差なく、結晶分散は従来問題にされたことはなかった。しかるに単結晶試料に至って初めて 200°C 付近に明らかに結晶分散が認められるとともに、120°C を中心とする broad な分散が出現する。これは一見 60°C 付近の主分散が単に高温側に移行したものであるという印象を与えるものであるが、しかしこの分散を熱処理効果の点から精細に検討してみると、一種の smectic 構造に起因するものと推論される。すなわち、160°C 湿熱処理により試料密度が減少し、それに対応してこの 120°C 付近の分散

の代わりに、低温側の主分散温度位置に α_a 吸収が現われ、溶融結晶化物の場合を再現する。ただ 120°C ピークを持つ試料は溶融結晶化物より密度は高く、X 線回折図からむしろ非晶化しているという点から smectic 相が形成され、この相に 120°C 分散が対応すると見るのが妥当なようである。このような不安定相の存在はきれいな単結晶から明確な電子回折図が得られることから、不定形析出物の方に含まれているものと想像される。

2-1-8. ポリビニルアルコール (PVA)

第 24 図 ポリビニルアルコールの各種結晶化物における E' , E'' の温度特性 (138 c/s)

PVA の単結晶はトリエチレングリコールから平行四辺形のきれいなものが得られるが、ここではジエチレングリコールの 0.1% 溶液からの析出物の無秩序集合膜についての測定結果を第 24 図に示す。その結果を溶媒蒸発による試料 (破線) と比較してみると、X 線回折からの結晶性の良好なることに対応して、塊状物の 80°C 主分散が相対的に抑制されるとともに 180°C 付近の結晶分散が明瞭に分離してくる。もし溶液からの結晶化物を 205°C で熱処理すると半黒丸の曲線に見られるように結晶分散は 180°C 付近からさらに 200°C 付近に移って鋭くなる。この現象はラメラの厚化と関連しているかもしれない。他方主分散が顕著に高温側に移動することは、溶媒蒸発法による 120°C 付近の結晶分散に対応しているものとみれば、ポリアミドの場合を参照して一種の smectic 構造という見解もでてくる。しかしながら X 線回折図、ディラトメトリー、その他の測定結果は現在のところ 120°C ピークに特有な相の存在を支持する結果は得られていない。120°C 吸収に対する別の見解は著者ら^{8), 10)}が先に提案したように PVA 結晶内での分子鎖の分子軸のまわりのねじれ運動に関係するというもので、赤外吸収における結晶バンドの強度変化の屈曲点¹¹⁾、および X 線回折による結晶の熱膨張係数の不連続点¹²⁾が 120°C 付近に存在することなどはむしろ従来の著者らの

見解を依然として支持するようである。この分散にはなお立体規則性の影響も見られる。

以上の結果を概観すると希薄溶液からの結晶化物は結晶性の高いことに対応して、一般に主分散が消失するかあるいはその強度を著しく弱め、逆に結晶分散が高温側において顕著になる。低温側分散も常にその強度を減ずるが消失はしない。これらの結果は単結晶が鋭く折りたたまれた分子鎖が完全な規則性を持つ結晶格子を形成しているという概念と異なり、分子鎖の低温における運動を許す各種の欠陥部の存在を示唆するものと思われる。

以上の相違点はあるにしても、一般に分散現象から見れば、無配向塊状結晶化物の特性は単結晶累積膜に強い類似性を示すことがわかり、塊状結晶化物の性質が球晶を構成する単位であるラメラの性質に主として支配されるものであることがわかる。

2-2. 単結晶様試料における分子軸方向の挙動

前項の単結晶累積膜を中心とする結果は、膜面に平行な方向、したがって分子軸に垂直な方向に外力を加えた場合の粘弾性挙動であって、分子軸方向の寄与はきわめて小さい場合に相当する。分子軸方向の挙動は一応高度に配向した繊維試料に期待されるところであるが、繊維の微細構造については、必ずしも理想構造を取っている保証はない。むしろ延伸過程を考慮すればきわめて複雑な結晶組織を持つと見るべきで、もし分子軸方向に配列した完全な単結晶が得られるならば、その挙動を実在の繊維と比較することはきわめて有意義である。

第 25 図 トリオキサン単結晶の放射線
固相重合により得たポリオキシ
メチレンの X 線写真

最近ポリオキシメチレンはトリオキサンの単結晶に放射線照射することにより、固相で重合し、結晶性が高かつその配向性が高度の試料が得られることが報告された¹³⁾。第 25 図は南ら¹⁴⁾の調整したポリオキシメチレンの γ 線照射による重合試料の X 線回折図で、高度に配向し、かつ完全度の高い結晶が得られていることを示している。この X 線図は Carazzolo ら¹⁵⁾の双晶結晶と一致し、針状結晶の長軸方向に配向した割合は約 60%、他

●固相重合ポリオキシメチレン、○単結晶累積膜
第 26 図 ポリオキシメチレンの E' , E'' の温度
特性 (138 c/s)

の分子軸は主軸に対して 75° の角度をなしている。したがって長軸方向の引張り粘弾性は分子軸方向の特性を主として測定することになる。この試料の 138 c/s における粘弾性温度特性を第 26 図に示す。この結果は単結晶累積膜の場合とその傾向を著しく異にする。弾性率の相違は分子鎖の配向性に起因するとして、固相重合試料においては結晶融解による弾性率の降下が高温側で鋭く、従来の 160°C 付近の結晶吸収は顕著にその強度を低下し、別に 180°C 近傍に鋭い融解分散の存在が推定される。他方 β_a 吸収は -70°C 付近からさらに -100°C 付近に低下しその強度も減ずる。なお 30°C 付近に従来きわめて少ない非結晶領域に対応する主分散の小さな吸収が認められていたものが、固相重合試料では完全に消失していることがとくに $\tan \delta$ 曲線に示される。この結果を解釈するにあたっては結晶の完全度も考慮すべきであるが、他方、測定時の応力の発生方向が固相重合物では主として分子軸方向、単結晶累積膜では分子軸に主として垂直な方向であることにも起因すると思われる。

力学的異方性の現われる結果を各分散の機構と照らし合わせるならば、単結晶累積膜においては測定時の外力が分子軸のまわりの分子のねじれ運動に大きく影響したのに対し、固相重合体では分子軸に平行な応力がねじれ運動のポテンシャル曲線に影響を与える成分が少ないがゆえに損失の値が顕著な減少を示したという見解もなりたつ。また固相重合試料では融点近傍での E'' の上昇が特性的であるが、この温度領域では分子軸方向の migrational motion が可能となり、incoherent な状態に対応するポテンシャル曲線に対し、外力が最も有効にその形状に影響を及ぼすものとすればこの結果も理解されよう。双晶構造を含まないテトラオキサンの固相重合物¹⁶⁾についての測定結果はいっそうこの点を明確にするものと期待される。

以上の立論にしたがえば同じポリオキシメチレンの高度延伸物は第 26 図の固相重合物と類似した分散を示すことが期待されるが、これら延伸物の分散曲線は第 27

第 27 図 延伸温度を変え 10 倍延伸したポリオキシメチレン延伸糸に対する E' , E'' の温度特性

図のように 100°C 付近よりすでに結晶分散が顕著であり、固相重合物が 170°C 付近より初めて吸収が増大し始めることと比較して、実際の繊維の構造がいかに不完全であるかがわかる。

2-3. その他の測定

単結晶に関する力学的測定はきわめて重要な意味をもつだけに著者らとは異なるいくつかの測定の試みがなされている。

和田ら¹⁷⁾は先に溶液から結晶させたポリエチレンのブチルアルコールけん濁液中の超音波強度の減衰の測定から 1 Mc/s で 80°C 付近を中心とする結晶吸収を見出し、これを n -パラフィンの結果と比較し、さらに柘植¹⁸⁾は最近複合振動子法も併用して鎖長の異なる三種の n -パラフィンについて分散現象とそれに対する分子鎖長の関係を検討している。 n -パラフィンは元来結晶化度 100% に近い状態にあるがゆえに、ポリエチレンの完全結晶状態における緩和挙動の基本的性格を解明する基礎となる見解に立つものである。それらの結果は岡野氏¹⁹⁾の理論的考察において取り上げられると思うので割愛する。

Thurn²⁰⁾は真空中に支持した石英繊維の表面にポリエチレン単結晶粉末をポリビニルカルバザールにより接着したものの振動減衰を測定することにより、損失弾性率に対応する減衰定数を用いて温度分散を -150°C より測定し、これを熔融結晶化物の結果と比較し、単結晶試料において結晶分散の増大と β_a 分散の低下という著者らの結果と同様の傾向を得ている。さらに Thurn ら²¹⁾はこの方法を n -パラフィンの炭素数 18 より 70 に至る系

第 28 図 n -パラフィン系列における融点並に結晶吸収温度と炭素数の数との関係 (Thurn Klein²¹⁾)

列について結晶吸収位置を求め、第 28 図のように炭素数の逆数と分散温度位置との関係の直線外挿値がポリエチレンの結晶分散位置に至ることを示している。この結果はしごくもつとものように見えるけれども、もしポリエチレンのラメラの厚さがパラフィン結晶の厚さと等価に作用すると仮定すれば、炭素数 100 ないし 200 のパラフィンと一致すべきであって炭素数無限大に一致することは奇異に思われる。Thurn の結果をそのまま認めれば、一つの分子鎖全長にわたる振動モードが結晶分散に関係しているということにもなる。

Pechhold ら²²⁾はパラフィン系列について精密な X 線回折による検討の下に結晶内に single kink あるいは double kink を存在させた試料の粘弾性分散を測定し、これらの欠陥部の存在が低温副分散と結晶吸収との強度をそれぞれ増大する事実を示すことに成功し、活性化エネルギーの値がこれらの分子鎖の conformation の変化から評価した値について対比せられることなどを示した。さらに彼ら²³⁾は単結晶集合体を含む各種ポリエチレン試料の場合にこの見解を押し進め、とくに各分散の transition map について詳細な検討を試みていることは注目に値する。

高分子の結晶分散の機構を解明するにあたって、以上述べたようなオリゴマー結晶の挙動から出発することは、元来現象論的な形で展開されてきた分散理論に対して今後分子構造論的な面からの解明を可能とする点でさらに推進すべき方向であろう。

3. 結晶分散の緩和の活性化エネルギー

単結晶累積膜に関する測定から結晶分散の周波数温度依存性がかかなり明確に測定されるに至ったので、それらの結果を総合して考察を試みよう。第 29 図にはポリオキシメチレン、PP, PE, PB-1 の結晶吸収の極大を示す温度 $T(\alpha_0)$ の周波数 (f) 依存性を示す。第 1 表には第 29 図より評価した結晶緩和の活性化エネルギー ΔH^* の

第 29 図 測定周波数 f と結晶吸収の極大温度 $T_{\max}$ との関係

値を示す。なお第 29 図および第 1 表には PVA 皮膜の 130°C ピークの値もあわせて示した。第 1 表の T_0 の値は 100 c/s における E'' の極大となる温度であって、PE²⁴⁾、PVA¹²⁾ においては結晶格子膨脹曲線の屈曲点が $\pm 10^\circ\text{C}$ 程度で一致する。またこのような T_0 は T_m より数十度下に見出されるのが一般であって、第 1 表には T_m 値もあわせて示した。

第 30 図 結晶緩和の活性化エネルギー ΔH^* と非結晶域の T_g に対応する結晶特性温度 T_0 との関係 (第 1 表参照)

第 30 図は ΔH^* と T_0 との関係を示すもので、5 種の試料について T_0 と ΔH^* の関係は (1) 式で近似的に表される。

$$\Delta H^* = 402T_0 - 115,000 \text{ cal/mol} \quad (1)$$

また T_m との間には実験式 (2) が求められる。

$$\Delta H^* = 407T_m - 132,500 \text{ cal/mol} \quad (2)$$

(1), (2) 式の関係は T_0 が T_m より 45°C ほど低温側にあるとしたことにほぼ一致する。ただし PVA の場合はこの関係にしたがえば T_0 が 130°C であるから T_m が 175°C になる。実際の融点 240°C 付近よりはるかに低いけれども、一種の Smetica 的構造に対応し、その融点と見ることもできる。

以上の関係をみれば融点あるいは結晶分散温度を高くする構造的因子は、また結晶内の緩和の活性化エネルギーを高くすることになる。

次に ΔH^* の内容について考察する。 ΔH^* は分散温度 T_0 において結晶格子内にその内部圧力 $P(T_0)$ に抗して活性化容積 ΔV^* を生成するためのエネルギーであるとすれば、

$$\Delta H^* = \Delta V^* P(T_0) \quad (3)$$

さて結晶格子内の内部圧力 P は温度の関数であって、 T_0 における内部圧力は (4) 式で表わされる。

$$P(T_0) = - \int_0^{T_0} \left(\frac{\partial P}{\partial \ln V} \right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P dT \quad (4)$$

ここで $(\partial \ln V / \partial T)_P$ の値は結晶の体膨張係数 α 、 $-(\partial \ln V / \partial P)_T$ は結晶の圧縮率 β であるから (4) 式は

$$P(T_0) = \int_0^{T_0} \left(\frac{\alpha}{\beta} \right) dT \quad (5)$$

となる。いま分子間ポテンシャルの形状を考慮した場合、たとえばポテンシャルの谷が狭く深い場合には β が小さくなると同時に、 α も小さくなる関係があり、 α と β とは温度の影響を相互に打ち消し合い、 $\alpha/\beta = k$ の値は温度にほとんど依存しないとすれば、(3), (5) 式から (6) 式が得られる。

$$\Delta H^* = k \Delta V^* T_0, \quad k = \alpha/\beta \quad (6)$$

さてポリエチレンの場合には、 α は X 線回折による結晶格子定数の熱膨張のデータから $2.5 \times 10^{-4}/^\circ\text{K}$ の値²⁴⁾ が得られるが、 β の実測値はない。そこで高分子結晶の分子軸方向の線圧縮率は無視しうるものとして、低分子化

第 1 表 結晶緩和の活性化エネルギー (ΔH^*) と活性化容積 (ΔV^*)

高分子名	ΔH^* (kcal/mol)	$T_0^{e)}$ ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	ΔV^* (cc/mol)	$V^g)$ (cc/mol)	$N = \frac{\Delta V^*}{V}$
PB-1	25	70	97 ^{f)}	520	29.4 ^{h)}	18
PE ^{a)}	30 ^{c)} { 16.2 ^{d)} 43.7 ^{d)}	90	135	550 { 300 808	13.9	40 { 22 58
PVA ^{b)}	48	130	—	800	16.4	49
PP	48	120	165	820	22.4	37
POM	55	160	180	860	9.95	87

a) 文献 2), 3) 参照, b) 溶媒蒸発法によるフィルムの 130°C 結晶吸収に対応する値, 文献 10 参照, c) ΔH^* は吸収極大の周波数周依存性より求めた, d) ΔH^* は移動係数 a_T の温度依存性より求めた, e) 100 サイクルにおける E'' 極大に対応する温度, この値は結晶格子の膨脹曲線の屈曲点と約 $\pm 10^\circ\text{C}$ の範囲内で一致する, f) DTA 法によるポリブテン変態 III の融点, g) V は主鎖原子 1 個およびそれに付随する原子により占められる平均容積, h) 著者らの変態 III の格子定数を用いて計算した, (正方晶系, $a=b=14.68\text{\AA}$, $c=12.61\text{\AA}$, 7_2 ラセン) 文献 9) 参照。

合物の分子結晶の β 値の $2/3$ 倍を仮定してみる。たとえばアルゴンの $\beta=6\times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{dyne}$ よりポリエチレンの β を $4\times 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{dyne}$ と仮定すれば(6)式の $k=6.2\times 10^6\text{ dyne/cm}^2\text{ }^\circ\text{K}$ が得られる。他のポリマーにも同じ値を仮定して(6)式により評価した ΔV^* 値を第1表の第5列に示す。 ΔV^* の値を主鎖原子1コあたりの平均容積(第1表第6列)の値を単位として表わすと、第1表第7列の N 値が得られる。 T_m あるいは T_g の高い場合には ΔV^* の値は大きくなる。 ΔV^* または N の値についてはあまり過度の考察を進めるわけにはいかないが、次のように解釈を試みる。すなわち、単結晶のラメラ厚がほぼ主鎖原子100程度から成るものとする、 T_g における N 値はその数分の1またはほぼラメラ厚に近い値を持つことになる。 T_g の低温側では ΔH^* の値はさらに小さくなり、対応する N 値も小さく、このような ΔV^* では分子鎖の局所的なねじれなどの機構(β_g 機構)に対応するものであるが、 T_g 温度を過ぎると ΔH^* は2-1.で述べたように、常に増大する。もしそれに対応する N 値がラメラ厚と等しくなった場合には、ラメラ厚に対応する分子鎖セグメントはラメラ内において相互の位置交換、すなわち、拡散現象が可能となる。たとえば、PEにおいては、平井ら²⁵⁾は単結晶の面積変化は5%止まりながら、その形状がアメーバ状に大きく変化することを認めている。このような形状変化においては、当然ラメラ厚に対応する分子鎖セグメントの自己拡散が重要な原因である。同様なことは他のポリマーについてもいえるであろう。こうしてラメラ厚の1本のセグメントに対応する空孔がラメラ内に生成するようになれば、熱揺動による平井ら²⁵⁾の厚化核の生成とその成長とが初めて可能となる。

第1表の N 値はセグメント長に比べ、いくぶん短いけれども、これらの値に対応する分子運動としては分子鎖のたわみ、ねじれ、kinkの回転²³⁾等結晶格子内にありながら相当に大きなconformationの変化を伴う運動が局所的に現われるであろう。

なお結晶内の分子鎖の充てんがゆるいもの、すなわち、第1表第6列目の V 値の大きいほど、 T_g における緩和に要する ΔV^* が小さくなる傾向が認められるのは、合理的な結果と考えられる。

おわりに

以上、単結晶に関する諸種の力学的測定の結果を紹介したが、最初に述べたように塊状結晶化物あるいは高度延伸物の力学的性質を単結晶の特性から記述することは結晶組織などの決定的な解明を前提とするものであり、なお相当の時日を要するようである。終わりに固相重合ポリオキシメチレンのデータをご提供いただいた三菱レイヨン研究所の関係諸氏に感謝の意を表します。本稿は

研究室員諸氏の平素の絶大な協力の結果を集積したにすぎず、とくに本文を草するにあたって三菱レイヨン研究所南俊輔氏の有意義なご討議、ご支援を得たことを深謝します。

文 献

- 1) 高柳素夫: 日物誌, **16**, 19 (1961) 参照
- 2) 荒牧輝夫, 南 俊輔, 永利文男, 高柳素夫: 材料, **13**, 110 (1963)
- 3) M. Takayanagi: "Proceedings of the Fourth International Congress on Rheology 1963", Wiley, New York, (1964) in Press.
- 4) M. Takayanagi, M. Yoshino, S. Minami: *J. Polymer Sci.*, **61**, S7 (1962)
- 5) M. Takayanagi, S. Minami: *Rep. Prog. Polymer Phys. Japan*, **7**, 241 (1964)
- 6) 高柳素夫, 南 俊輔, 根本一弥, 永井明彦: 材料投稿中
- 7) K. Hikichi, J. Furuichi: *Rep. Prog. Polymer Phys. Japan*, **6**, 209 (1963)
- 8) F. J. Limbert, E. Bark: *J. Polymer Sci.*, **A1**, 3317 (1964)
- 9) H. Yasuda, M. Takayanagi: *Rep. Prog. Polymer Phys. Japan*, **7**, 245 (1964)
- 10) A. Nagai, M. Takayanagi: *Rep. Prog. Polymer Phys. Japan*, **7**, 249 (1964)
- 11) 長井栄一: (桜田編)「ポリビニルアルコール」245 (1955)
- 12) 白樫 侃, 石川欣造, 宮坂啓象: 高化, **21**, 588 (1964)
- 13) S. Okamura, K. Hayashi, M. Nishii: *J. Polymer Sci.*, **60**, 26 (1962)
- 14) 高柳素夫, 南 俊輔, 中園竜一: 高分子討論会 (1964年11月)
- 15) G. Carazzolo, S. Leghissa, M. Mammi: *Makromol. Chem.*, **60**, 171 (1963)
- 16) K. Hayashi, H. Oishi, M. Nishii, Y. Miyake, S. Okamura: *J. Polymer Sci.*, **B1**, 427 (1963)
- 17) K. Tsuge, H. Enjoji, H. Terada, Y. Ozawa, Y. Wada: *Japanese J. Appl. Phys.*, **1**, 270 (1962)
- 18) K. Tsuge: *Japanese J. Appl. Phys.*, **3**, 588 (1964)
- 19) 本特集中岡野氏の担当分を参照
- 20) H. Thurn: *Materialprüf.*, **5**, 114 (1963)
- 21) H. Thurn, H. Klein: "Vergleichende Mechanisch-dynamische und Kernresonanzmessungen an Paraffine".
- 22) W. Pechhold, S. Blasenber, S. Weerner: *Kolloid Z.*, **189**, 14 (1963)
- 23) W. Pechhold, U. Eisel, G. Knauss: *Kolloid Z.*, **196**, 27 (1964)
- 24) M. Takayanagi, T. Aramaki, M. Yoshino, K. Hoashi: *J. Polymer Sci.*, **46**, 531 (1960)
- 25) 平井西夫, 光畑照久, 山下祐彦: 高化, **18**, 33 (1961)